Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Albert Metzger
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Albert Metzger

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Herrn *Albert Metzger* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 24. Juni genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 24. Juni 1925.

Prof. Dr. *A. Hagenbach*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VIII
Fasciculus Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN
DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0131

Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen des Naphtalins.

Die Versuche, welche in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden sind, ergaben die interessante Tatsache, dass die Aminogruppe im Benzolkern unter bestimmten Bedingungen eine eigentümliche „schützende" Wirkung ausüben kann auf eine im gleichen Kern befindliche CN-Gruppe, indem nämlich diese bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel gar nicht angegriffen und hydriert wird. Wie nachstehend gezeigt werden soll, scheint dies in der Tat eine neue, noch unbekannte Wirkung der Aminogruppe zu sein. Dieselben Erfahrungen sind von uns auch in der Naphtalinreihe gemacht worden. Werden nämlich 1,5-, 2,5- und 1,2-Nitro-naphto-nitril mit Wasserstoff und Nickel behandelt, so wird nur die Nitrogruppe reduziert bis zur Aminogruppe, der CN-Rest wird gar nicht angegriffen, und es entstehen die entsprechenden Amino-naphto-nitrile (Formeln I, II, III).

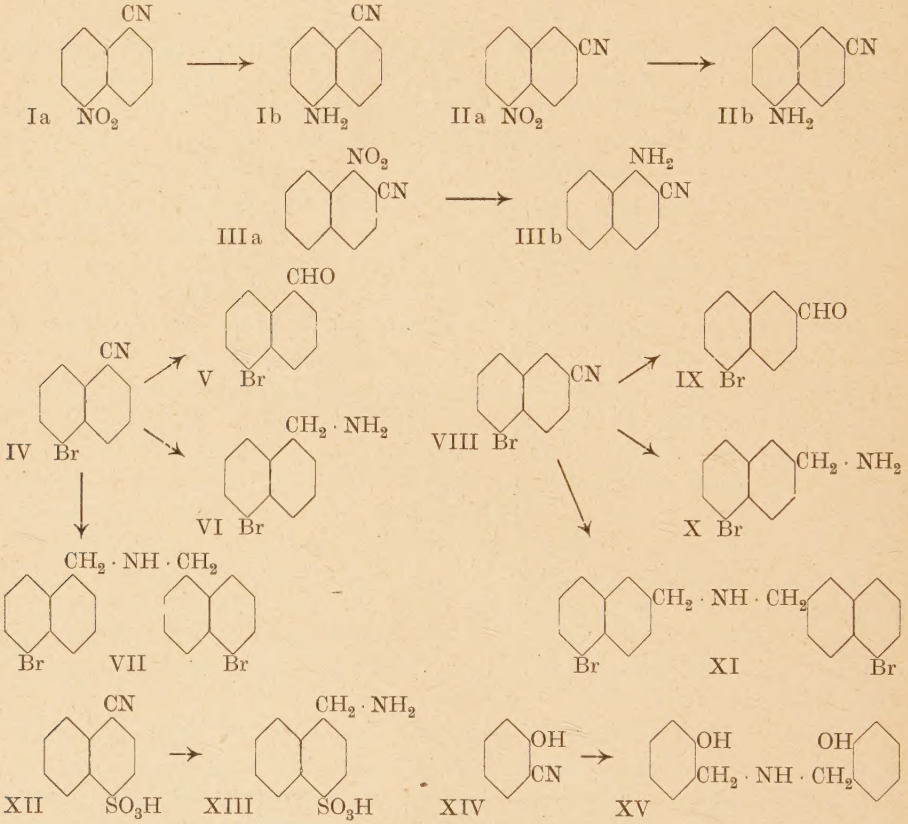
Wie ist diese Wirkung der Aminogruppe zu erklären? Wir dachten daran, dass diese Schutzwirkung zurückzuführen sei auf die positiven basischen Eigenschaften der Aminogruppe und versuchten deshalb, ein Benzoylderivat, das Benzoyl-1,5-amido-naphto-nitril, katalytisch zu hydrieren. Es zeigte sich aber, dass überhaupt kein Wasserstoff aufgenommen wurde. Auch in diesem Falle konnte also die CN-Gruppe nicht reduziert werden. Wir haben also vorläufig noch keine Erklärung dafür, worauf diese eigentümliche „Schutzwirkung" der NH_2-Gruppe zurückzuführen ist.

Wird die NH_2-Gruppe durch andere Reste, wie Br, OH, oder SO_3H ersetzt, so üben diese keinerlei „schützende" Wirkung aus, indem die Cyangruppe vollständig reduziert wird. Aber sowohl die Natur dieser Radikale, als ihre Stellung zur CN-Gruppe beeinflussen den quantitativen Verlauf der Reaktion, indem die Produkte der Hydrierung stets in verschiedenen Mengen gebildet werden. Wie früher schon mitgeteilt worden ist, bilden sich bei der Reduktion des α-Naphto-nitrils 13,3% Alkohol, 3,3% primäre Base und 40% sekundäre Base, bei der Reduktion des β-Naphto-nitrils 15% Alkohol, 11% sekundäre Base neben 50% *Schiff*'scher Base[1]). 1,5-Brom-naphto-nitril (IV) lieferte uns bei der Reduktion 12,1% Aldehyd (V), 46,5% primäre Base (VI) und 7,1% sekundäre Base (VII). 2,5-Brom-naphto-nitril (VIII) dagegen

[1]) *Rupe* und *Becherer*, Helv. **6**, 880 (1923).

lieferte 15,0% Aldehyd (IX), 62,5% primäre Base (X) und 2,5% sekundäre Base (XI). 1-Cyan-naphtalin-4-sulfosäure (XII) endlich ergab bei der katalytischen Reduktion ausschliesslich die primäre Base in sehr guter Ausbeute (XIII).

Um auch den Einfluss der OH-Gruppe auf die Reduzierbarkeit des CN-Restes im Benzolkern zu untersuchen, unterwarfen wir o-Oxybenzo-nitril (XIV) der katalytischen Reduktion. Dabei entstand nur eine sekundäre Base, das Di(o-oxy-benzyl)amin (XV).



Reduktion des 1,5-Nitro-naphtyl-nitrils.

Wir stellten das 1,5-Nitro-naphto-nitril (Formel Ia) nach *Graeff*[1]) dar, mit der kleinen Abänderung, dass wir die Reinigung durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle vornahmen. Das 1,5-Derivat wird auf diese Weise sogleich ganz rein erhalten. Zur Hydrierung löste man 5 gr Nitril in 400 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser, dazu kamen 10 gr frischer Nickelkatalysator. Der Wasserstoff wurde beim Schütteln anfangs rasch aufgenommen, die

[1]) B. **14**, 1065 (1881).

Hydrierung hörte aber auf, als 1900 cm³ Wasserstoff absorbiert worden waren. Für 3 Mol. H_2 berechnen sich 3260 cm³ Wasserstoff, es sind also im ganzen 60% der berechneten Menge aufgenommen worden. Zusatz von neuem Katalysator bewirkte keine weitere Reduktion. Beim Öffnen der Flasche konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und in die tiefgelbe Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet, um Alkohol und Essigester abzutreiben. Beim Erkalten fiel das Reduktionsprodukt als braungelber Körper aus, er konnte aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden, wobei schöne, grünlich-gelbe Nadeln erhalten wurden, vom Smp. 137°, leicht löslich in Alkohol, Äther und heissem Wasser.

0,1955 gr Subst. gaben 27,8 cm³ N_2 (11°, 748 mm)
$C_{11}H_8N_2$ Ber. N 16,66%
Gef. „ 16,64%

Der Körper ist das von *Friedländer*[1]) zuerst dargestellte 1,5-Naphtyl-amin-nitril (Formel Ib). Es zeigte sich bei einer zweiten Reduktion, dass man auch mit weniger Essigester auskommt. Als eine Suspension von 5 gr Nitril in 200 cm³ Alkohol und 100 cm³ Essigester mit Wasserstoff geschüttelt wurde, löste sich das Nitril bei der fortschreitenden Hydrierung vollständig auf.

Benzoylderivat. 5 gr des Amido-naphto-nitrils, gelöst in 20 gr Pyridin, versetzte man tropfenweise unter Schütteln mit 4 gr Benzoylchlorid. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in Wasser gegossen, es schied sich ein gelbes Öl aus, das allmählich fest wurde. Nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen mit Wasser wurde der Körper zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther, in dem er selbst unlöslich ist, behandelt und dann zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das Benzoylderivat bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 211—212°. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, heissem Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

0,1376 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N_2 (9°, 743 mm)
$C_{18}H_{12}ON_2$ Ber. N 10,29%
Gef. „ 10,37%

4 gr der Benzoylverbindung wurden in einer Lösung von 200 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser, mit 10 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Anfangs konnte eine ganz geringe Aufnahme von Wasserstoff beobachtet werden, die aber schon nach kurzer Zeit vollständig aufhörte. Irgend eine Reduktion war nicht eingetreten.

---

[1]) C. **1899**, I. 288. *Friedländer* erhielt es durch Destillation eines Gemisches von 1,5-naphtylamin-sulfosaurem Natrium mit Kaliumferrocyanid.

Reduktion des 2,5-Nitro-naphto-nitrils.

Zur Hydrierung gelangte eine Lösung von 10 gr 2,5-Nitro-naphto-nitril (Formel IIa)[1]) in 200 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser, dazu kamen 20 gr Nickelkatalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief genau wie beim 1,5-Nitril. In vier Stunden wurden 4150 cm³ absorbiert, das entspricht 60% von 3 Mol. H_2. Nach dem Verjagen von Alkohol und Essigester aus dem Filtrate vom Nickelkatalysator mit Wasserdampf, schied sich nach und nach ein öliges Produkt aus. Es konnte durch Aufnahme in Alkohol und vorsichtiges Versetzen mit Wasser als amorpher, gelber Niederschlag erhalten werden. Zur weitern Reinigung stellten wir das in Wasser leicht lösliche, farblose Chlorhydrat dar und fällten hieraus die freie Base mit Sodalösung, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure gelbe Nadeln bildete, vom Smp. 141—142°. Der Körper war durchaus identisch mit dem schon bekannten 2,5-Amido-naphto-nitril[2]) (Formel IIb).

0,1228 gr Subst. gaben 18,0 cm³ N_2 (13°, 736 mm)

$C_{11}H_8N_2$ Ber. N 16,66%
Gef. „ 16,71%

Reduktion des 1,2-Nitro-naphto-nitrils.

Dies Nitril (Formel IIIa) wurde nach *Friedländer* und *Littner*[3]) aus 1,2-Nitro-naphtyl-amin nach der Methode von *Sandmeyer* dargestellt. Zur Hydrierung wurde eine Lösung von 5 gr Nitril, 200 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser benützt, die mit 10 gr Nickelkatalysator beschickt wurde. Die Hydrierung verlief anfangs sehr rasch, in 1 St. 40 Min. wurden 1980 cm³ Wasserstoff aufgenommen, für 3 H_2 berechnen sich 1956 cm³. Ammoniak war bei der Reduktion nicht entstanden, die vom Katalysator abfiltrierte Lösung zeigte schwache violette Fluorescenz. Nach dem Abdestillieren von Alkohol und Essigester mit Wasserdampf fiel ein Körper als farblose, silberglänzende Nädelchen aus, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol den Smp. 191—192° besass. Er war das von *Friedländer* und *Littner*[4]) durch Reduktion von 1,2-Nitro-naphto-nitril mit Eisen und Essigsäure erhaltene 1,2-Amido-naphto-nitril (Formel IIIb).

0,0978 gr Subst. gaben 14,1 cm³ N_2 (14°, 740 mm)

$C_{11}H_8N_2$ Ber. N 16,66%
Gef. „ 16,50%

Reduktion des Natriumsalzes der 1-Cyan-4-naphtalin-sulfosäure.

20 gr des Natriumsalzes[5]) (Formel XII), gelöst in 200 cm³ Wasser, schüttelte man nach Zugabe von 40 gr Nickelkatalysator mit Wasser-

[1]) Dargestellt nach *Graeff* durch Nitrieren von β-Naphto-nitril. B. **16**, 2246 (1883).
[2]) D.R.P. Nr. 92995, Frdl. IV, 611.
[3]) B. **48**, 330 (1915). [4]) B. **48**, 331 (1915).
[5]) Wir verdanken dieses Präparat der Freundlichkeit der *Gesellschaft für chemische Industrie*, Basel.

stoff. In vier Stunden wurden 3350 cm³ aufgenommen. Die berechnete Menge für 2 H_2 wäre 4120 cm³, es wurden also 81,3% der Theorie an Wasserstoff angelagert.

Zeit	$^1/_2$ h	1 h	$1^1/_2$ h	2 h	$2^1/_2$ h	3 h	$3^1/_2$ h	4 h
Aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit . .	780	630	630	630	410	150	90	30
Total aufgenommen .	780	1410	2040	2670	3080	3230	3320	3350

Als die nur wenig nach Ammoniak riechende, vom Nickelkatalysator abfiltrierte, hellbraune Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt wurde, ging in Spuren ein ölartiges Produkt über, vielleicht ein Aldehyd, da es *Fehling*'sche Lösung reduzierte. Der Kolbenrückstand wurde darauf mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zu einem Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Erkalten schied sich ein schwach braun gefärbter, gallertartiger Niederschlag ab, der sehr schwer zu filtrieren war. Es gelang aber, durch Kochen der wässrigen Lösung mit Tierkohle und Abkühlen, lange farblose Nädelchen zu erhalten, welche in Wasser ziemlich leicht löslich waren. Aus 20 gr Natriumsalz wurden 15 gr dieser Substanz erhalten. Ihre Analyse zeigte, dass eine primäre Base vorlag.

0,2640 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N_2 (11°, 744 mm)
0,3200 gr Subst. gaben 0,3176 gr $BaSO_4$
$C_{11}H_{11}O_3SN$ Ber. N 5,90 S 13,50%
Gef. „ 5,85 „ 13,63%

Das Natriumsalz des Körpers bildet mikroskopisch feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Versetzt man ihre Lösung mit Bariumchlorid, so fällt in kurzer Zeit das ziemlich schwer lösliche Bariumsalz aus, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser lange, farblose Nadeln bildet.

0,2461 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N_2 (737 mm, 15°)
$C_{22}H_{20}O_6S_2N_2Ba$ Ber. N 4,59%
Gef. „ 4,68%

Reduktion des 1,5-Brom-naphto-nitrils.

Unsere Versuche, 1,5-Brom-naphto-nitril (Formel IV) n. *Sandmeyer*[1]) darzustellen, ergaben keine guten Ausbeuten. Wir zogen es deswegen vor, das Nitril nach einer älteren Vorschrift von *Hausamann*[2]) zu gewinnen, nämlich durch Bromieren einer Lösung von Naphtonitril in Schwefelkohlenstoff, wobei es in einer Ausbeute von 40—50% erhalten wird. 14 gr Nitril, 900 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol, 10 cm³ Wasser, 50 gr Nickelkatalysator. Es wurden in 4 Stdn. 30 Min. 2760 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Starker Geruch nach Ammoniak. Vor dem Abfiltrieren

[1]) B. **35**, 2804 (1902) [2]) B. **9**, 1516 (1876).

vom Nickelkatalysator wurde das Reduktionsprodukt auf dem Wasserbade erwärmt und der Nickelkatalysator mit heissem Essigester-Alkoholgemisch nachgewaschen. Dann wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht und Alkohol und Essigester mit Wasserdampf vertrieben.

A. Wasserdampfdestillat.

Mit dem Wasserdampf war eine Substanz übergegangen, welche sich teils in der Vorlage, teils im Kühlerrohr in feinen Nädelchen abschied. Sie reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung und *Fehling*sche Lösung, es lag also ein Aldehyd vor. Zur Reinigung benutzten wir das Semicarbazon, aus welchem durch Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure (Oxalsäure zersetzt es nicht) und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf der 1,5-Brom-napht-aldehyd (Formel V) ganz rein erhalten wurde. Er bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weisse Nädelchen, vom Smp. 102—103°, leicht löslich in heissem Alkohol und Äther.

5,364 mgr Subst. gaben 10,630 mgr CO_2 und 1,405 mgr H_2O
0,1640 gr Subst. gaben 0,1305 gr AgBr

$C_{11}H_7OBr$	Ber. C 56,18	H 3,00	Br 34,00%
	Gef. „ 56,16	„ 2,93	„ 33,86%

Semicarbazon. 0,5 gr Aldehyd, gelöst in 50 cm³ Alkohol, versetzte man mit einer Lösung von 0,5 gr Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und darauf mit 0,5 gr festem Kaliumacetat. Der sofort ausfallende, feine, krystalline Niederschlag wurde nach einigem Stehen abgesogen, gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert; seidenglänzende, weisse Nädelchen, die sich bei 257—259° zersetzen. Das Semicarbazon ist schwer löslich in heissem Alkohol und in Essigester, ganz unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

0,1076 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N_2 (11°, 752 mm)

$C_{12}H_{10}ON_3Br$	Ber. N 14,39%
	Gef. „ 14,25%

Oxim. Aus einer alkoholischen Lösung von 0,5 gr Aldehyd, die mit 0,4 gr Hydroxylamin-chlorhydrat vermischt und mit Soda neutralisiert worden war, schieden sich nach 24 Stunden feine Nädelchen aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das Oxim in federförmigen, verfilzten Nadeln vom Smp. 133—134° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, heissem Benzin und Benzol.

0,1592 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N_2 (15°, 736 mm)

$C_{11}H_8ON$	Ber. N 5,60%
	Gef. „ 5,73%

B. Mit Wasserdampf nichtflüchtiger Teil.

1. *Wasserlöslicher Teil.* Erwärmt man den gesamten Kolbenrückstand zum Sieden, so löst sich der grösste Teil des ausgefallenen Körpers auf, wobei nur ein kleiner Teil als feste, braune Masse zurückbleibt. Aus dem Filtrate scheiden sich nach dem Erkalten glänzende Nädelchen ab, die noch zwei- bis dreimal aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisiert wurden. Zur

Analyse wurde der Körper durch längeres Verweilen im Exsiccator getrocknet. Es lag das Chlorhydrat des 5-Brom-1-naphto-methyl-amins vor.

0,2236 gr Subst. gaben 9,75 cm³ N_2 (10°, 745 mm)
$C_{11}H_{11}NBrCl$ Ber. N 5,14%
Gef. „ 5,09%

Salpetersaures Salz. Versetzt man eine Lösung des Chlorhydrates mit verdünnter Salpetersäure, so krystallisiert bald das schwerlösliche Nitrat aus. Man erhält es durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser in farblosen Nädelchen.

0,1970 gr Subst. gaben 15,8 cm³ N_2 (11°, 745 mm)
$C_{11}H_{11}O_3N_2Br$ Ber. N 9,37%
Gef. „ 9,21%

Oxalat. Aus der mit Oxalsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats krystallisiert das oxalsaure Salz, das sehr schwer löslich ist, sofort aus.

0,2216 gr Subst. gaben 8 cm³ N_2 (11°, 742 mm)
$C_{13}H_{12}O_4NBr$ Ber. N 4,29%
Gef. „ 4,18%

Die freie Base (Formel VI) wird aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und Äther gewonnen. Beim Verdunsten des Äthers fällt die Base als krystallinisches Pulver aus. Zum Umkrystallisieren benutzt man am besten eine heisse Mischung von Alkohol und etwas Essigester, beim Erkalten scheiden sich an den Wänden weisse, zu Rosetten vereinigte Nädelchen ab, die beim Erhitzen bei 138–139° zusammensintern und bei 141° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Äther und Benzin.

0,1300 gr Subst. gaben 6,4 cm³ N_2 (11°, 754 mm)
0,2145 gr Subst. gaben 0,1686 gr AgBr
$C_{11}H_{10}NBr$ Ber. N 5,93 Br 33,62%
Gef. „ 5,79 „ 33,45%

2. *Wasserunlöslicher Teil.* Der in Wasser unlösliche, harzige Klumpen bildende Rückstand wurde mit Äther gewaschen, wobei er sich in ein braunes Pulver verwandelte. Der Körper ist in Äther sehr schwer löslich, doch gelang es, durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Essigester, die Base in Lösung zu bringen. Beim Verdunsten scheidet sich aus dem Ester ein krystalliner Körper aus, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Essigester farblose, trapezförmige Blättchen bildet vom Smp. 142°. Wie die Analyse zeigt, liegt hier die sekundäre Base vor, das Di(5,1-Brom-naphto-methyl)-amin (Formel VII).

0,2320 gr Subst. gaben 6,5 cm³ N_2 (12°, 746 mm)
0,2078 gr Subst. gaben 0,1722 gr AgBr
$C_{22}H_{17}NBr_2$ Ber. N 3,08 Br 35,12%
Gef. „ 3,24 „ 35,26%

Auch diese Base bildet mit Salpetersäure und Oxalsäure sehr schwer lösliche Salze.

Das salzsaure Salz wurde erhalten, als bei einer zweiten Reduktion das Filtrat vom Nickelkatalysator mit Salzsäure versetzt wurde. Beim Stehen schieden sich feine, seidenglänzende Nädelchen aus. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0,2294 gr Subst. gaben 5,85 cm³ N_2 (11°, 740 mm)

$C_{22}H_{18}NBr_2Cl$ Ber. N 2,85%
Gef. „ 2,94%

Nitrat. Das Nitrat konnte auf dieselbe Weise erhalten werden. Auf Zusatz von konz. Salpetersäure zum Filtrate vom Nickelkatalysator krystallisierte das Salz fast momentan in feinen Nädelchen aus.

0,1825 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N_2 (12°, 754 mm)

$C_{22}H_{18}O_3N_2Br_2$ Ber. N 5,49%
Gef. „ 5,65%

Reduktion des 2,5-Brom-naphto-nitrils.

8 gr Nitril[1]) (Formel VIII), 400 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol, 5 cm³ Wasser und 20 gr Nickelkatalysator. Die Reduktion verlief gut, nach 2 Stdn. 40 Min. waren 1450 cm³ Wasserstoff aufgenommen, berechnet für $2H_2$ 1650 cm³. Die Absorption hörte dann auf. Starker Geruch nach Ammoniak. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes wurde wie die beim 1,5-Derivat vorgenommen. Mit Wasserdampf destillierte hier ein Körper über, der sich als der 2,5-Brom-naphtaldehyd erwies (Formel IX). Sein Semicarbazon war so schwer spaltbar, dass wir den Körper aus dem Oxim rein darstellten. Durch nochmalige Destillation mit Wasserdampf wurde der Aldehyd analysenrein erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er feine, weisse Nädelchen vom Smp. 78°.

4,162 mgr Subst. gaben 8,592 mgr CO_2 und 1,062 mgr H_2O

$C_{11}H_7OBr$ Ber. C 56,18 H 3,00%
Gef. „ 56,32 „ 2,87%

Oxim. Wurde mit vermittelst Soda schwach alkalisch gemachter Hydroxylaminlösung dargestellt. Das in kurzer Zeit auskrystallisierende Oxim wird, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, aus Alkohol oder Benzin umkrystallisiert; weisse, verästelte Nädelchen vom Smp. 178°, leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Benzin.

10,735 mgr Subst. gaben 0,5439 cm³ N_2 (18°, 736 mm)

$C_{11}H_8ON$ Ber. N 5,60%
Gef. „ 5,75%

Semicarbazon. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, kleine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Smp. 270°.

0,1422 gr Subst. gaben 17,7 cm³ N_2 (11°, 744 mm)

$C_{12}H_{10}ON_3Br$ Ber. N 14,39%
Gef. „ 14,49%

Phenylhydrazon. Aus einer Lösung von 0,5 gr Aldehyd in 50 cm³ Alkohol, mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und einigen Tropfen Eisessig versetzt, scheidet sich der Körper nach längerem Stehen aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Phenylhydrazon fast farblose, verfilzte Nadeln, vom Smp. 151°, leicht löslich in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen.

0,1926 gr Subst. gaben 13,9 cm³ N_2 (12°, 754 mm)

$C_{17}H_{15}N_2Br$ Ber. N 8,56%
Gef. „ 8,45%

Dem Lichte ausgesetzt, wird das Phenylhydrazon zuerst gelb, nach längerer Zeit rot.

[1]) B. **9**, 1516 (1876).

Primäres 2,5-Brom-naphto-methylamin (Formel X).

Vor dem Übertreiben von Alkohol, Essigester und Aldehyd war die Reduktionsflüssigkeit schwach mit Salzsäure angesäuert worden. Nach dem Erkalten fiel eine graubraune Masse aus, die sich beim Kochen zum grössten Teil auflöste. Zurück blieb etwas braunes Harz. Beim Erkalten des Filtrates fiel das Chlorhydrat der primären Base rasch aus, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure, unter Zusatz von etwas Tierkohle, konnte das Salz in kleinen, weissen Nadeln erhalten werden.

0,2090 gr Subst. gaben 9,6 cm³ N_2 (11°, 738 mm)
$C_{11}H_{11}NBrCl$ Ber. N 5,14%
Gef. „ 5,29%

Nitrat. Aus einer heissen, wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt verdünnte Salpetersäure das Nitrat sofort aus. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es lange, büschelförmig vereinigte Nadeln.

0,2837 gr Subst. gaben 23,4 cm³ N_2 (13°, 747 mm)
$C_{11}H_{11}O_3N_2Br$ Ber. N 9,37%
Gef. „ 9,53%

Saures Oxalat. Sowohl aus der Lösung des salzsauren, als des salpetersauren Salzes fällt auf Zusatz von Oxalsäure das Oxalat rasch aus; es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und bildet feine, weisse Nädelchen.

0,2412 gr Subst. gaben 9,2 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
$C_{13}H_{12}O_4NBr$ Ber. N 4,29%
Gef. „ 4,36%

Die Salze der 2,5-Verbindung sind entschieden schwerer löslich in Wasser als die des 1,5-Derivates. In beiden Fällen ist das Oxalat am schwersten löslich.

Die freie Base wird durch Schütteln der Salze mit verdünnter Natronlauge und Äther oder besser Essigester gewonnen. Zur Reinigung löst man sie in einem Gemisch von warmem Alkohol und Essigester, woraus sie in kleinen, verzweigten Nädelchen vom Smp. 111—112° auskrystallisiert. Löslich in heissem Alkohol, Essigester und heissem Benzin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

10,474 mgr Subst. gaben 0,5578 cm³ N_2 (18°, 736 mm)
$C_{11}H_{10}NBr$ Ber. N 5,93%
Gef. „ 6,05%

Der sehr kleine, in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand (von der Filtration des salzsauren Salzes der primären Base) wurde mit Äther gewaschen, das zurückbleibende graue Pulver war in allen Lösungsmitteln unlöslich. Seine Menge betrug etwa 0,2 gr. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das salzsaure Salz der sekundären Base vorlag, das 5,2-Di(brom-naphto-methyl)-amin-chlorhydrat (Formel XI).

0,1895 gr Subst. gaben 5,00 cm³ N_2 (11°, 746 mm)
$C_{22}H_{18}NBr_2Cl$ Ber. N 2,85%
Gef. „ 3,01%

Reduktion des o-Oxy-benzo-nitrils.

Das o-Oxy-benzo-nitril (Formel XIV) wurde nach der Vorschrift von *Bone* und *Meyer*[1]) dargestellt. 6,5 gr Nitril, 300 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 20 gr Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief rasch, sie hörte auf nach 2 Stdn. und 10 Min., als 2380 cm³ aufgenommen worden waren. Berechnet für 2 H_2 2610 cm³, Aufnahme gleich 91% der Theorie. Die vom Nickelkatalysator abfiltrierte Lösung war tief gelb gefärbt und roch stark nach Ammoniak. Zuerst wurde mit Tierkohle gekocht, wobei die Farbe sich aufhellte. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrate fiel nach und nach ein fein krystallines, grünlichgelbes Pulver aus. Abgesogen und mit kaltem Wasser nachgewaschen, wurde der Körper, nach dem Trocknen im Exsiccator, analysiert. Die gefundenen Zahlen stimmten ungefähr, aber nicht genügend, auf die Formel einer sekundären Base. Da der Körper offenbar noch sehr unrein war, versuchten wir, ihn durch Überführung in ein Salz zu reinigen. Das Chlorhydrat war zu leicht in Wasser löslich. Auf Zusatz von Oxalsäure aber fiel ein amorpher hellgrüner, etwas gallertartiger Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Er war reines Nickeloxalat. Die rohe Base enthielt also Nickel in irgend einer komplexen Bindung. Aus dem Filtrate vom Nickeloxalat, welches durch Kochen mit Tierkohle vollkommen farblos wurde, konnte durch Zusatz von Wasser und Sodalösung die Base in Form mikroskopisch kleiner Nädelchen ausgefällt werden. Smp. 162°. Die Analyse zeigte, dass die sekundäre Base (Formel XV) jetzt rein war.

0,0946 gr Subst. gaben 0,2541 gr CO_2 und 0,0555 gr H_2O
0,2296 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N_2 (11°, 748 mm)
$C_{14}H_{15}O_2N$ Ber. C 73,32 H 6,59 N 6,15%
Gef. „ 73,26 „ 6,57 „ 6,20%[2])

Versetzt man eine Lösung des Körpers in Eisessig mit einigen Tropfen Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitritlösung, so scheiden sich nach längerem Stehen, besonders unter Zusatz von Wasser, braune Flocken ab. Es gelang leider nicht, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, da sie aber sehr deutlich die *Liebermann*'sche Nitrosoreaktion gab, so lag hier zweifellos das Nitrosamin vor.

[1]) B. **26**, 1254 (1893)

[2]) Der Körper ist sehr schwer verbrennbar. Die Analyse musste mit Bleichromat durchgeführt werden.

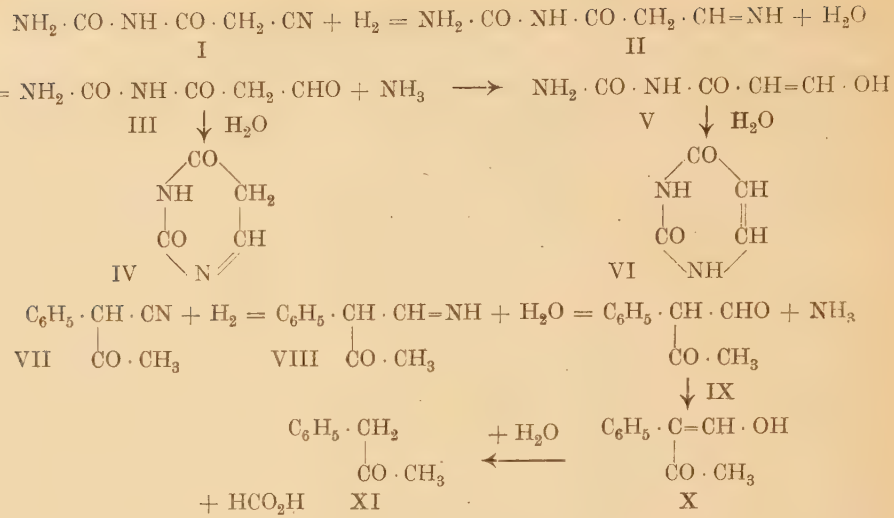
Die katalytische Reduktion von Cyan-acetyl-harnstoff. Die katalytische Reduktion des Aceto-benzyl-cyanides.

Im allgemeinen werden aliphatische Nitrile durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in der Weise hydriert, dass fast ausschliesslich die sekundären Amine entstehen. Eine interessante Ausnahme von dieser Regel macht Cyan-acetyl-harnstoff (I). Hier bleibt die Reduktion stehen, wenn zwei Atome Wasserstoff angelagert worden sind, d. h. wenn das Aldim (II) entstanden ist. Dieses wird dann hydrolytisch gespalten, es entsteht der Aldehyd (III), der sogleich unter Wasserabspaltung sich kondensiert zum Uracil (IV). Man käme auf Grund dieser neuen, sehr bequemen Darstellungsweise zu einer neuen Formel des Uracils, die etwas verschieden ist von der früher aufgestellten. Will man diese letztere beibehalten, so können wir annehmen, dass der bei der Reduktion zunächst entstandene Aldehyd in die Oxymethylenverbindung (V) übergegangen ist, worauf dann unter Wasserabspaltung ein Uracil von der bisher angenommenen Formel (VI) entsteht. Diese Auffassung hat durchaus nichts unwahrscheinliches[1]), indessen lässt sich natürlich auf Grund unserer Methode kein Entscheid darüber treffen, welche Auffassung die richtige ist.

Reduktion des Aceto-benzyl-cyanides.

Bei der Hydrierung dieses Nitrils (VII) entstand hauptsächlich ein Keton, das Benzyl-methyl-keton (XI). Die Bildung dieses Körpers ist so zu erklären, dass auch hier die Reduktion zuerst bis zum Aldim (VIII) geht, aus diesem entsteht unter Ammoniakabspaltung der Aldehyd (IX), α-Acetyl-phenyl-acetaldehyd. Der Aldehyd lagert sich in die Oxymethylenverbindung (X) um, diese letztere aber spaltet unter dem Einfluss von 1 Mol. Wasser Ameisensäure ab und liefert das Keton neben Ameisensäure. Dass diese Auffassung richtig ist, beweist die Tatsache, dass es gelang, das Aldim in kleiner Menge unter den Reaktionsprodukten aufzufinden. Die Regel, dass aliphatische Nitrile bei der katalytischen Hydrierung ausschliesslich sekundäre Amine liefern, gilt also nur für die einfachen Cyanverbindungen der Kohlenwasserstoffe.

[1]) Vergl. *Rupe* und *Gisiger*, Helv. **8**, 338 (1925).



Reduktion von Cyan-acetyl-harnstoff (M.).

Cyan-acetyl-harnstoff (I) ist nach *Traube*[1]) in guter Ausbeute zu erhalten. Er ist in den meisten in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leicht löslich ist er nur in heissem Wasser. Wir benützten deshalb bei der Reduktion eine Schüttelflasche, durch deren Gummistopfen eine gläserne Heizschlange eingeführt werden konnte, durch welche während des Schüttelns Wasserdampf eingeleitet wurde, so dass die Temperatur der Lösung dauernd 60—70° betrug. Zur Hydrierung gelangte eine Lösung von 20 gr Cyan-acetyl-harnstoff in 1200 cm³ Wasser unter Zusatz von 40 gr Nickelkatalysator. Um die Reduktion zu beschleunigen, wurde der Druck des Wasserstoffes auf 1,2 Atm. erhöht. Die Wasserstoffaufnahme verlief anfangs rasch, um dann bald abzunehmen.

Zeit	20′	40′	60′	80′	100′	120′	140′	160′	180′	200′
Aufgen. cm³ H_2										
in der Zeiteinheit	2050	710	210	200	200	200	180	170	120	60
Total aufgen. . .	2050	2760	2970	3170	3370	3570	3750	3920	4040	4100

In 3 Stdn. 20 Min. waren 4,1 Liter H_2 aufgenommen. Für ein Mol. H_2 berechnen sich 3,8 Liter. Das Reduktionsprodukt roch stark nach Ammoniak. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und mit heissem Wasser nachgewaschen, die hellbraune Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, bis sie farblos war. Beim Einengen konnten warzenartig gruppierte Aggregate erhalten werden, welche nach mehrmaligem Um-

[1]) B. **33**, 3043 (1900).

krystallisieren aus heissem Wasser feine Nädelchen bildeten. Beim Erhitzen zersetzten sie sich unter Gasentwicklung bei 320—330°.

0,1028 gr Subst. gaben 0,1611 gr CO_2 und 0,0328 gr H_2O
0,2208 gr Subst. gaben 48,7 cm³ N_2 (14°, 738 mm)
0,1176 gr Subst. gaben 26,2 cm³ N_2 (15°, 736 mm)
$C_4H_4O_2N_2$ Ber. C 42,85 H 3,56 N 25,00%
Gef. „ 42,75 „ 3,56 „ 25,06; 25,12%

Der Körper ist in Alkali leicht löslich, wird aber beim Kochen damit nicht zersetzt. Fügt man zu einer Lösung in Ammoniak Silbernitrat, so fällt ein amorphes Silbersalz aus. Alle diese Eigenschaften stimmen genau überein mit dem Verhalten des von *Emil Fischer* und *H. L. Wheeler*[1]) dargestellten Uracils (IV oder VI).

Reduktion des Aceto-benzyl-cyanids (M.).

30 gr Nitril (VII)[2]), 500 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 60 gr Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief anfangs sehr rasch, ging dann langsam ziemlich gleichmässig weiter, bis die Hydrierung nach 9 Stunden und nach Verbrauch von 4470 cm³ Wasserstoff abgebrochen wurde. Für 1 Mol H_2 sind berechnet 4,5 Liter. Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde vom Katalysator abfiltriert, in welchem kleine Krystallflitterchen beobachtet werden konnten. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt. Es destillierte ein grüngelb gefärbtes Öl von stark aromatischem Geruche in reichlicher Menge über. Mit Äther extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet, wurden nach dem Abdestillieren des Äthers 14 gr dieser Flüssigkeit erhalten, welche unter 11 mm Druck von 98—102° fast vollständig überdestillierte. Die Substanz, das Benzyl-methyl-keton (XI), wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt. Das Keton destillierte dann unter 10 mm Druck von 98—100° über.

0,1189 gr Subst. gaben 0,3503 gr CO_2 und 0,0772 gr H_2O
0,1147 gr Subst. gaben 0,3382 gr CO_2 und 0,0762 gr H_2O
$C_9H_{10}O$ Ber. C 80,59 H 7,47%
Gef. „ 80,46; 80,48 „ 7,39; 7,42%

Das Semicarbazon, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildete nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, weisse, trapezförmige Prismen vom Smp. 188—189°[3]).

0,0993 gr Subst. gaben 19,2 cm³ N_2 (16°, 743 mm)
$C_{10}H_{13}ON_3$ Ber. N 21,99%
Gef. „ 21,92%

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung des Benzyl-methyl-ketons nach Zusatz von Phenylhydrazin als gelber Körper aus. Durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 85°[4]).

[1]) B. **34**, 3761 (1901).
[2]) *Beckh*, B. **31**, 3160 (1898).
[3]) *Wolff*, A. **325**, 146 (1902).
[4]) *Miller* und *Rohde*, B. **23**, 1073 (1890).

Wir haben dann noch das Benzyl-methyl-keton nach *Beckh* aus α-Phenyl-acetessigester dargestellt und konnten die volle Identität mit dem bei der Reduktion des Aceto-benzyl-cyanides erhaltenen Keton feststellen. Der Nickelkatalysator wurde mit einer Mischung von Essigester und Alkohol ausgekocht. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte ein farbloser Körper aus, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol farblose, zu Drusen vereinigte, blättrige Krystalle bildete, vom Smp. 96°.

5,182 mgr Subst. gaben 14,170 mgr CO_2 und 3,218 mgr H_2O
0,1268 gr Subst. gaben 9,7 cm^3 N_2 (11°, 738 mm)

$C_{10}H_{11}ON$	Ber. C 74,50	H 6,87	N 8,69%
	Gef. „ 74,60	„ 6,94	„ 8,81%

Wie die Analyse zeigt, war der Körper das Aldim (VIII) des α-Aceto-phenyl-acetaldehyds.

Curriculum vitae.

Ich *Albert Metzger* von Basel, wurde am 12. September 1895 in St. Louis (Elsass) geboren als Sohn des Rudolf Metzger, Landwirt, jetzt in Weinfelden, und dessen Ehefrau Josephine geb. Portmann.

Nach der Übersiedelung meiner Eltern nach Höngg besuchte ich die dortige Sekundarschule. Mehrere Jahre beschäftigte ich mich im väterlichen Heimwesen. Im Jahre 1914 trat ich in das Gymnasium in Altdorf ein, wo ich im Sommer 1920 das Reifezeugnis dieser Anstalt erwarb.

Hierauf wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert und widmete mich dem Chemiestudium. Zuerst arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter in anorganischer Chemie. Im Wintersemester 1922 trat ich nach bestandenem Vorexamen in anorganischer physikalischer Chemie in die organische Abteilung über. Im Sommer 1923 bestand ich das organische Vorexamen, worauf ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe der Ausarbeitung meiner Dissertation widmete, welche ich Ende Wintersemester 1925 abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Rupe, Fichter, Bernoulli, Reinhard, Hagenbach, Veillon, Zickendraht, Preiswerk, Ruggli, Zehnder, Schmidt und Kreis.

Allen diesen Herren, ganz besonders jedoch Herrn Prof. Dr. H. Rupe und Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, sei hier für ihre wertvollen Anregungen und Ratschläge bestens gedankt.